Journal of Metallurgical and Materials Engineering, 35, 2. 2024. (51- 64)

Ferdowsi University of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

https://jmme.um.ac.ir

Iron&Steel Society of Iran

Production and Characterization of PLA/$MgAl_2O_4$ scaffolds by 3D printing method (FDM)

Research Article

Mehran Ghodrati[1], Seyed Mahdi Rafiaei[2]

DOI: 10.22067/jmme.2024.86653.1142

1. Introduction

Polylactic acid (PLA) polymer has disadvantages such as hydrophobicity, high permeability, sensitivity to temperature, low thermal stability, and high fragility, which needs to be improved. Magnesium bio-ceramic is a suitable candidate to improve the mechanical, biological performance, and antibacterial properties of PLA. In this research, the PLA/$MgAl_2O_4$ scaffolds were fabricated via the methods of 3D printing and casting, and their properties were studied.

2- Materials and Methods

In this research, combustion synthesis was used for $MgAl_2O_4$ bio-ceramic processing. Magnesium and aluminum nitrates were dissolved in distilled water, and then urea was added to the jelly mixture and the stirring process was performed. The combustion process was carried out for 15 minutes at a temperature of 500 °C and the calcination process was carried out for 2 hours at a temperature of 800 °C to obtain a completely crystallized structure.

Also, the PLA/$MgAl_2O_4$ scaffold was produced by printing for this purpose after dissolving PLA in chloroform solvent, magnesium spinel aluminate (6 wt. %) was added to it and after stirring, the resulting solution was heated at 70°C.

PLA/$MgAl_2O_4$ composite was also processed by slurry method with salt washing technique. In this method, a solution of polylactic acid and chloroform (with salt) was molded and placed in an oven with a temperature of 60 °C. Then the obtained composite was placed in distilled water for 5 days to remove the salt from the samples.

3. Results and Discussion

Figure 1 (a) shows the X-ray diffraction pattern of magnesium aluminate nanoparticles after the calcination process at 800°C. The broad existing peaks indicate the very small size of the spinel particles synthesized by the combustion synthesis method. Figure 1(b) is the X-ray diffraction pattern of pure polylactic acid scaffold. There is a broad peak in the range of 10 to 25 degrees, which indicates the amorphous structure of the polymer. Figures 1(c) and 1(d) are related to the composite scaffolds produced by FDM and casting methods, respectively, which can be seen that in general, with the presence of spinel, the desired materials have more crystalline behavior, while using the FDM method, the samples show more crystalline behavior.

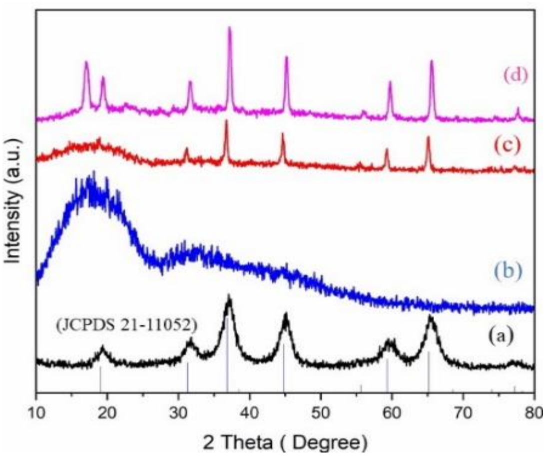


Figure 1- XRD of a) $MgAl_2O_4$, b) pure PLA produced by FDM method, c) PLA/$MgAl_2O_4$ produced by FDM method and d) PLA/$MgAl_2O_4$ produced by slurry method.

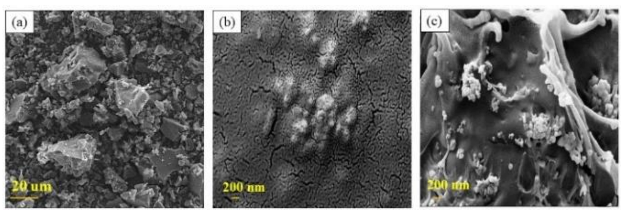


Figure 2- FE-SEM images of a) $MgAl_2O_4$ b) PLA/ $MgAl_2O_4$ produced by slurry method c) PLA/$MgAl_2O_4$ produced by FDM method.

Spinel particles synthesized by combustion method in Figure 2 (a) shows that the size of the particles is between 27 and 40 nm. Also, the results in Figure 2 (b) and 2 (c)

*Manuscript received: November 1, 2023, Revised December 30, 2023, Accepted, March 16, 2024.

[1] M.Sc. Materials Engineering Group, Golpayegan College of Engineering, Isfahan University of Technology, Golpayegan , Iran.

[2] Corresponding Author. Associate Professor, Materials Engineering Group, Golpayegan College of Engineering, Isfahan University of Technology, Golpayegan , Iran . **Email** : s.rafiaei@iut.ac.ir

showed that $MgAl_2O_4$ nanoparticles are well trapped in the polymer matrix.

After immersing the prepared samples in SBF solution, samples were taken from the mentioned solution in the second and fourth weeks and ICP analysis was taken from the samples. The results showed that the amount of calcium and phosphorus in scaffolds without nanoparticles decreased in the fourth week and the highest amount of calcium and phosphorus was produced in scaffolds containing spinel. Also, in the samples produced by the slurry method, a decrease in calcium and phosphorus is observed in the fourth week. This indicates that magnesium aluminate spinel nanoparticles caused faster degradation of composite samples in SBF solution.

Figure 3 shows the FTIR spectra of $MgAl_2O_4$ sample, pure PLA and PLA\$MgAl_2O_4$ produced by slurry and 3D printing methods. The presence of strong peaks in the regions of 500-700 cm^{-1} confirm the formation of $MgAl_2O_4$ crystals. Also, the obtained data in this research confirms the existence of C=O and C-O-C bonds that exist in polylactic acid polymer.

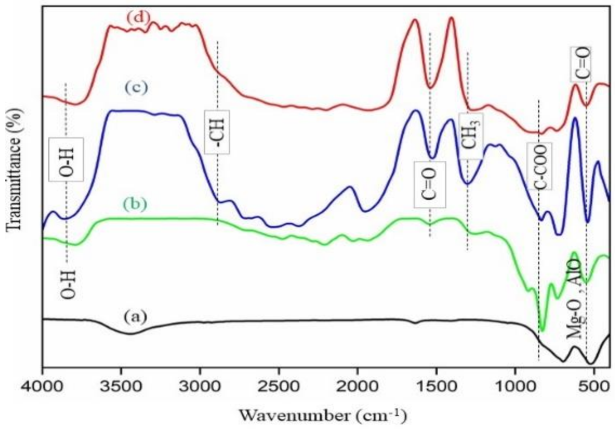


Figure 3- FTIR spectra of a) $MgAl_2O_4$, b) pure PLA, c) PLA\$MgAl_2O_4$ produced by slurry method and d) PLA\$MgAl_2O_4$ produced by FDM method

4- Conclusion

1- $MgAl_2O_4$ particles with an average size of about 34 nm was produced via the combustion synthesis method.
2- PLA/$MgAl_2O_4$ polymer matrix composite were fabricated through 3D printing and casting approaches.
3- Crystallinity of samples were improved by FDM method (compared to slurry method).
4- The degradation rate of PLA was increased by adding $MgAl_2O_4$ particles.

مهندسی متالورژی و مواد

https://jmme.um.ac.ir/

انجمن آهن و فولاد ایران

دانشگاه فردوسی مشهد

تولید و مشخصه یابی داربست های $PLA/MgAl_2O_4$ به روش پرینت ۳ بعدی (FDM) و مقایسه آنها با روش دوغابی*

مقاله پژوهشی

مهران قدرتی[۱] سید مهدی رفیعائی[۲]

DOI: 10.22067/jmme.2024.86653.1142

چکیده *در پژوهش حاضر ابتدا سرامیک زیستی آلومینات منیزیوم ($MgAl_2O_4$) با اندازه ذرات ۲۷ تا ۴۰ نانومتر به روش سنتز احتراقی تولید شد. همچنین کامپوزیتهای زمینه پلیمری $PLA/MgAl_2O_4$ با استفاده از روش‌های جوشی لایه نشانی مذاب (FDM) و دوغابی ساخته شده و خواص آنها مورد مطالعه و مقایسه قرارگرفت. برای بررسی خواص کامپوزیتهای تولید شده آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)، طیف سنج فروسرخ (FT-IR) و طیف سنجی پلاسمای جفت شده القایی (ICP) بخدمت گرفته شدند. نتایج XRD نشان داد که در نمونه‌های کامپوزیتی که به روش FDM سنتز می‌شوند PLA از بلورینگی بیشتری نسبت به روش دوغابی برخوردار است که این امر ناشی از سرد شدن نسبتا آهسته مذاب پلیمر است. برای بررسی خواص زیست‌فعالی این کامپوزیت از محلول شبیه‌سازی شده‌ی بدن (SBF) استفاده شده و نتایج حاصل از آزمون ICP نشان داد که میزان کلسیم و فسفر در هفته‌ی چهارم در نمونه‌ی پرینت شده $PLA/MgAl_2O_4$ در بالاترین مقدار و به ترتیب برابر ۷۷ mg/L و ۴۰mg/L بوده‌اند. این نتایج نشان می‌دهند که فرآوری این کامپوزیتها به روش پرینت سه‌بعدی، تخریب پذیری بیشتری را نسبت به روش دوغابی به ارمغان آورده و از مرغوبیت بالاتری برای مصارف زیستی برخوردار است.*

واژه های کلیدی اسپینل آلومینات منیزیوم، سنتز احتراقی، داربست زمینه پلیمری، لایه نشانی مذاب، دوغابی.

Production and Characterization of PLA/MgAl2O4 Scaffolds by 3D Printing Method (FDM) and Their Comparison with Slurry Method

Mehran Ghodrati Seyed Mahdi Rafiaei

Abstract *In the present study, magnesium aluminate bioceramic (MgAl2O4) with particle size of 27 to 40 nm was produced by combustion synthesis method. Also, PLA/MgAl2O4 polymer matrix composites were made using FDM and slurry welding methods and their properties were studied and compared. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (FE-SEM), infrared spectrometer (FT-IR) and inductively coupled plasma spectroscopy (ICP) were used to investigate the properties of the produced composites. XRD results showed that in the composite samples synthesized by FDM method, PLA has more crystallinity than the slurry method, which is due to relatively slow cooling of the polymer melt. To investigate the bioactive properties of this composite, the simulated body solution (SBF) was used and the results of the ICP test showed that the amount of calcium and phosphorus in the fourth week in the PLA/MgAl2O4 printed sample was the highest and equal to 77 mg/L and respectively were 40 mg/L. These results show that the processing of these composites by the 3D printing method brings more degradability than the slurry method and has a higher quality for biological uses.*

Keywords Magnesium aluminate spinel, Combustion synthesis, Polymer matrix Scaffold, Molten layer, Slurry.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۲/۸/۱۰ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۲/۱۲/۲۶ می‌باشد.

(۱) کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی مهندسی گلپایگان، دانشگاه صنعتی اصفهان، گلپایگان.

(۲) دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی مهندسی گلپایگان، دانشگاه صنعتی اصفهان، گلپایگان.

Email: s.rafiaei@iut.ac.ir

مقدمه

امروزه استفاده از منابع و مواد تجزیه‌پذیر در درجه بالایی از توجه قرار گرفته اند [1]. پلی لاکتیک اسید (PLA) یکی از شناخته شده ترین پلیمرهای زیست تخریب پذیر و ترموپلاستیک است که به دلیل خواص مهندسی مطلوب و وسیع آن دارای مصارف صنعتی بسیار زیادی می‌باشد. این پلیمر به دلیل قیمت نسبتا مناسب، زیست تخریب پذیری، زیست سازگاری و بازیافت پذیری، طیف وسیعی از کاربردها در زمینه‌های زیست پزشکی و مهندسی بافت را پیدا کرده است [2,3]. PLA معمولا از طریق پلیمریزاسیون حلقه باز یا چند تراکم اسید لاکتیک به دست می‌آید. لازم به ذکر است که مونومر لاکتید از تخمیر منابع طبیعی مانند برنج، ذرت، نیشکر و گندم به دست می‌آید [4,5]. با این حال، این پلیمر دارای معایبی از جمله آبگریزی، نفوذپذیری بالا، حساسیت به دما، پایداری حرارتی کم و شکنندگی بالا است [6] که نیاز به بهبود آن احساس می‌شود. روش‌های مختلفی اعم از اختلاط [7]، اصلاح سطح [8] و افزودنی‌هایی از دسته‌ی بیوسرامیک‌ها مانند شیشه‌های زیستی [9]، فسفات کلسیم [10-12] و فلزاتی مانند تیتانیوم [13,14] و منیزیوم [12,15-17] برای این منظور استفاده شده است. منیزیم از طریق آزادسازی یون‌های Mg^{2+} در طی تجزیه‌ی ترکیبات حاوی آن زیست فعالی خوبی را به ارمغان آورده و منجر به تسریع رشد استخوان می‌شود. علاوه بر این، منیزیم دارای استحکام مکانیکی و مدول الاستیک مشابه استخوان در مقایسه با سایر بیومتریال‌ها است که به‌عنوان تقویت‌کننده‌های کامپوزیت برای بهبود عملکرد مکانیکی پلیمر استفاده می‌شود. به بیان دیگر این عنصر زیست تخریب‌پذیر از خواص مکانیکی مناسبی برای کاربردهای استخوانی برخوردار است. علاوه بر این، منیزیم که به دلیل آزاد شدن یون های Mg^{2+} و افزایش pH از طریق یک اثر فتوترمال دارای خاصیت ضد باکتریایی ذاتی است [18] گرمای موضعی ایجاد کرده و از عفونت باکتریایی جلوگیری می‌کند [19]. بنابراین، منیزیم یک کاندید مناسب برای کامپوزیت-های PLA برای بهبود عملکرد مکانیکی و بیولوژیکی آنها و افزودن خاصیت ضد باکتریایی است [20,21]. داربست زمینه پلیمری PLA از روش‌های متفاوتی تولید می‌شود که شامل پرینت سه بعدی و تکنیک دوغابی است. روش آبشویی نمک هم اگرچه روشی آسان برای تولید داربست است اما لازم است که پس از تولید، نمک به طور کامل از کامپوزیت خارج گردد [22]. همچنین ذکر این نکته ضروری است که از بین روشهای پرینت سه بعدی، می‌توان به رویکرد مدل‌سازی ذوبی (FDM) اشاره نمود [23]. چاپگرهای FDM می‌توانند داربست‌های سه بعدی را با استفاده از حلال‌های آلی و جوهرهای زیستی روان تولید و در دمای محیط به جامد تبدیل نمایند [24]. در سال ۲۰۲۳، رفیعائی و همکاران دریافتند که اضافه شدن ذرات آبدوست $MgAl_2O_4$، رفتار زمینه PLA را از حالت زیست فعال به زیست تخریب پذیر تبدیل می‌نماید. همچنین آنها نشان دادند که بالاترین میزان استحکام مربوط به حالتی است که میزان ذرات اسپینل موجود در زمینه پلیمری برابر ۶ درصد وزنی باشد [22]. با توجه به تاریخچه‌ای که بیان شد، در این پژوهش خواص زیستی داربست-های زمینه پلیمری PLA /6 wt% $MgAl_2O_4$ سنتز شده به دو روش پرینت سه بعدی و دوغابی مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته و خواص آنها باهم مقایسه شدند.

مواد و روش‌ها

مواد مورد اســـتفاده در این پژوهش در جدول (۱) آورده شـــده است.

جدول ۱ مشخصات مواد مورد استفاده در پژوهش حاضر

نام ماده	فرمول شیمیایی	وزن مولکولی(g/mol)	شرکت سازنده	CAS-Nummer
نیترات منیزیوم شش آبه	$Mg(NO_3)_2.6H_2O$	۱۴۸/۳۰	Sigma-Aldrich	13446-18-9
نیترات آلومنیوم نه آبه	$Al(NO_3)_3.9H_2O$	۲۱۲/۹۹	Sigma-Aldrich	7784-27-2
اوره	CH_4N_2O	۶۰/۰۶	Sigma-Aldrich	57-13-6
کلروفرم	$CHCl_3$	۱۱۹/۳۸	Sigma-Aldrich	67-66-3
پلی‌لاکتیک اسید	$(C_3H_4O_2)_n$	---	Titra-chem	Gf 989881
سدیم کلراید	NaCl	۵۸/۴۴	–	---

فرآوری $MgAl_2O_4$

برای تولید اسپینل آلومینات منیزیوم به روش سنتز احتراقی ابتدا مقادیر محاسبه شده‌ای از نیترات‌های منیزیوم و آلومینیوم به همراه آب مقطر بهم زده شد تا مخلوط همگن و ژله ای حاصل گردد. سپس اوره به مخلوط ژله ای اضافه و دوباره فرایند هم زدن انجام گرفت. مخلوط ژله‌ای به دست آمده در دمای ۵۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد قرار داده شد تا عمل احتراق صورت گیرد. در این مرحله آب موجود در محلول تبخیر شده و پس از رسیدن به دمای اشتعال احتراق صورت می‌گیرد که با شعله‌های نورانی و ایجاد صدایی خفیف همراه است. احتراق در این مرحله به مدت ۱۵ دقیقه به طول انجامید. سپس به مدت ۲ ساعت فرآیند کلسیناسیون در دمای ۸۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد انجام شد تا ساختاری کاملا کریستالی حاصل گردد. برای محاسبه نیترات‌های مورد نیاز در انجام سنتز از واکنش زیر استفاده شده است [25].

$$Mg(NO_3)_2 + 2\ Al(NO_3)_3 + \frac{20}{3}\ CH_4N_2O \rightarrow MgAl_2O_4 + \frac{20}{3}\,CO_2 + \frac{40}{3}\,H_2O + \frac{32}{3}\,N_2$$

فرآوری داربست $PLA\ /MgAl_2O_4$ به روش FDM

به منظور برر سی خواص زیـستی نمونه‌هایی با ابعاد ۱۰*۱۰*۵ میلی متر به روش لایه نشـانی مذاب (FDM printer, Chakad, CSS1, Iran) تولید شدند. پس از انحلال پلی لاکتیک ا سید در حلال کلروفرم، ا سپینل آلومینات منیزیوم (۶ در صد وزنی) به آن اضافه و پس از هم زدن، محلول حاصل در یک ظرف شیشه‌ای ریخته شده و به یک آون که در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد تنظیم شده منتقل می‌گردد. پس از خشک شدن، مواد بد ست آمده در دستگاه پرینتر سه بعدی مورد استفاده قرار می‌گیرد. مشخصات پرینتر مورد ا ستفاده در ساخت نمونه های کامپوزیتی در جدول (۲) آورده شده است.

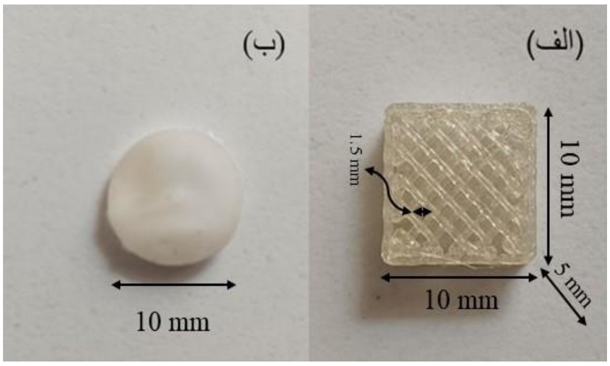
جدول ۲ مشخصات پرینتر مورد استفاده در ساخت نمونه های کامپوزیتی به روش FDM

ویژگی	مقدار
قطر نازل	۴۰۰µm
ضخامت لایه	۳۵۰µm
قطر ورودی فیلامنت	۱/۷۵ mm
دمای نازل	۲۱۰°C
دمای صفحه کاری	۵۵°C
سرعت پرینت	۴۰ mm/s

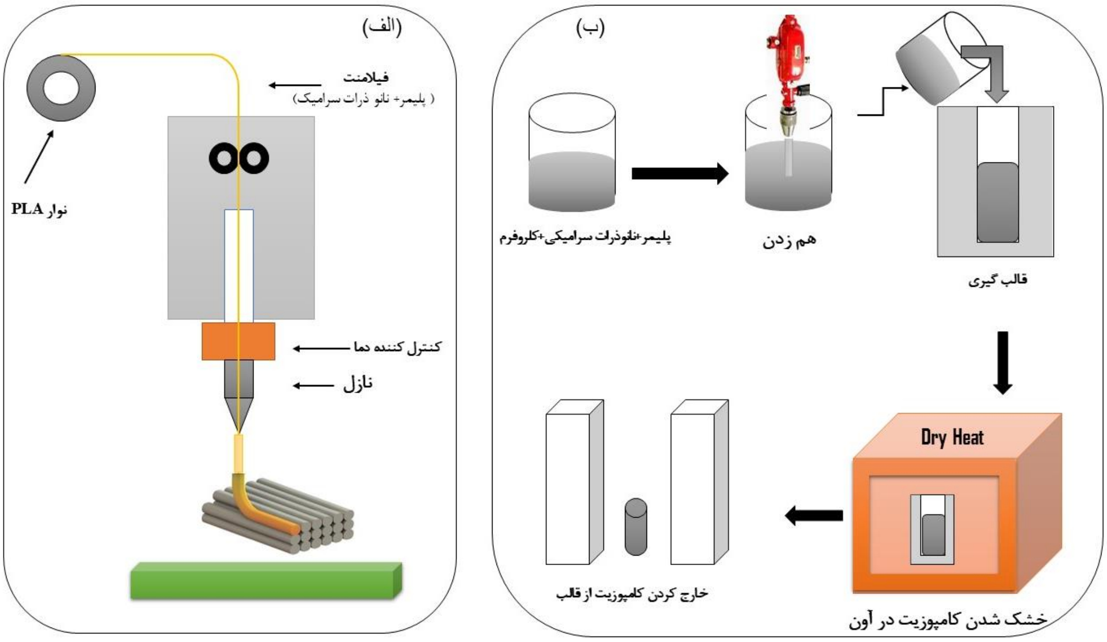
فرآوری کامپوزیت $PLA\ /MgAl_2O_4$ به روش دوغابی

پلی‌لاکتیک اسید در کلروفرم به نسبت ۱ به ۱۵ در ظرفی شیشه‌ای در دمای محیط مخلوط شده، پس از انحلال کامل پلی‌لاکتیک اسید، نانوذرات اسپینل آلومینات منیزیوم به همراه نمک به آن اضافه می‌گردد. پس از مخلوط کردن، در قالب‌های کوچک قالب‌گیری شده و در آون در دمای ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه خشک شدند. در این روش نمک طعام به میزان ۸۰ درصد وزنی به محلول PLA و کلروفرم اضافه گردید. لازم به ذکر است که مقادیر تخلخل در نمونه های دوغابی تولید شده، وابسته به میزان نمک اضافه شده به کامپوزیت خواهد بود. برای این منظور ابتدا نمک طعام از الک با مش ۵۰ (اندازه ۳۰۰ میکرومتر) و مش ۳۵ (اندازه۵۰۰ میکرومتر) عبور داده شده [26] تا اندازه ذرات نمک بین ۳۰۰ تا ۵۰۰ میکرومتر باشند. پس از قالب‌گیری و خشک شدن در آون، نمونه‌ها به مدت ۵ روز در آب مقطر قرار داده شدند تا نمک‌های موجود در کامپوزیت‌ها، در آب حل شده و ساختار متخلخلی حاصل گردد و سپس به مدت دو روز در مجاورت هوا، نمونه‌ها خشک گردیدند. میزان نمک مورد استفاده در محلول از فرمول زیر محاسبه شد. شکل (۱-الف) نمونه‌ی تولید شده به روش FDM و شکل (۱-ب) نمونه تولید شده به روش دوغابی را نشان می‌دهد. همچنین در شکل (۲) شماتیکی از تولید داربست به دو روش مذکور نشان داده شده است.

$$Wt\% = \frac{\rho_{نمک} V_{نمک}}{\rho_{نمک} V_{نمک} * \rho_{PLA} V_{PLA}}$$



شکل ۱ (الف) نمونه‌ی پرینت شده به روش لایه نشانی مذاب (FDM) (ب) نمونه کامپوزیتی تولید شده به روش دوغابی



شکل ۲ تصاویر شماتیکی از تولید داربست با روش های (الف) FDM و (ب) دوغابی

مشخصه‌یابی مواد

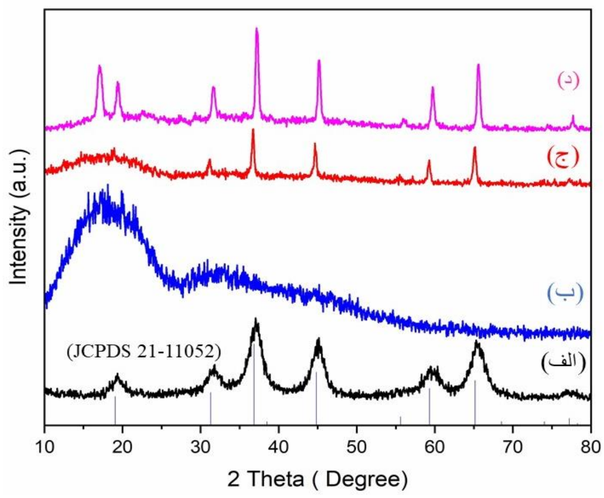
به منظور بررسی ساختار کریستالی پودر اسپینل آلومینات منیزیوم تولید شده و نمونه‌های زمینه پلیمری تولید شده به روشهای پرینت سه‌بعدی و دوغابی، از دستگاه پراش پرتو ایکس (X-ray Diffraction)، مدل (XRD: AW-XDM300, ASENWARE, CHINA) با کاتد مس Cu-Kα (λ=1.5405 nm)، در محدوده زاویه ۱۰ تا ۸۰ درجه استفاده گردید. برای بررسی ریزساختار و مورفولوژی نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM: Sigma VP, ZEISS, GERMANY) استفاده شد. هم‌چنین از آنجاییکه نمونه‌های مورد نظر هادی جریان الکتریسته نیستند سطح آنها به روش اسپاترینگ پوشش‌دهی طلا گردید تا از تجمع بار الکتریکی در سطح آنها حین تصویربرداری جلوگیری شود. بر اساس استاندارد ASTM G31-72 برای بررسی رفتار زیست سازگاری نمونه‌های تولید شده به روش پرینت سه‌بعدی و دوغابی در محلول شبیه‌سازی شده‌ی بدن (SBF) به مدت ۲۸ روز غوطه‌ور شده و هر هفته از محلول به مقدار ۲ سی‌سی نمونه‌گیری و ضمن اندازه گیری pH ، آزمون طیف سنجی پلاسمای جفت شده القایی (ICP) انجام شد. همچنین پیوندهای سطحی نمونه‌های پلیمری تولید شده با استفاده از طیف سنج فوروسرخ (FT-IR) در محدوده‌ی ۴۰۰۰-۴۰۰ cm^{-1} مورد ارزیابی قرار گرفتند.

نتایج و بحث

آنالیز فازی

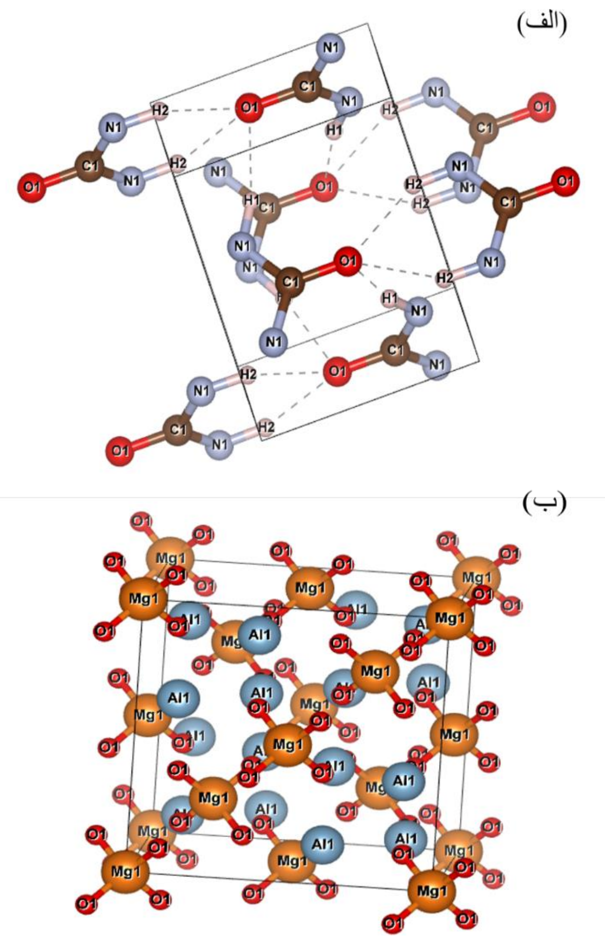
شکل (۳-الف) الگوی پراش پرتو ایکس نانوذرات اسپینل آلومینات منیزیوم بعد از فرآیند کلسینه کردن در دمای ۸۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. پیک‌های موجود در زوایای °۱۸/۹۸، °۲۴/۳۱، °۳۶/۸۵، °۴۴/۷۷، °۵۹/۴۰، °۶۲/۲۰ و °۷۷/۲۹ به ترتیب مربوط به صفحات کریستالی (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰) و (۵۳۳) می‌باشند که این طیف با شماره استاندارد JCDPS# ۱۱۰۵۲-۲۱ مطابقت داده شد [27,28]. واضح است که پیکهای مذکور از پهن شدگی مشهودی برخوردارند که دلالت بر اندازه بسیار کوچک ذرات اسپینل سنتز شده به روش سنتز احتراقی دارند. شکل (۳-ب) الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به داربست پلی لاکتیک اسید خالص است. نتایج نشان می‌دهد که یک پیک پهن در محدوده ی ۱۰ تا ۲۵ درجه موجود است که نشان از آمورف بودن ساختار پلیمر است [29,30]. شکلهای (۳-ج) و (۳-د) به ترتیب مربوط به داربست‌های کامپوزیتی تولید شده به روش‌های FDM و دوغابی می‌باشند که دیده می شود بطور کلی با حضور اسپینل، مواد مورد نظر بیشتر رفتار بلورین دارند ضمن آنکه با استفاده از روش FDM نمونه‌ها رفتار بلورینگی بیشتری از خود نشان می‌دهند [16]. در حقیقت در طیف (۳-ج) مشاهده می شود که

پیکهای مربوط به اسپینل از شدت پایین‌تری نسبت به (۳-د) برخوردار ند که این امر دلا لت بر بلورینگی بیشتر PLA با استفاده از روش FDM دارد. بلورینگی و در واقع نظم اتمی بیشتر در ساختارهای مربوط به کامپوزیتهای تهیه شده به روش FDM نا شی از سرعت سرد شدن نسبتا پایین مذاب پلیمر تا دمای محیط است که این پدیده مشابه با نتایج بدست آمده توسط تامسورن و همکارانش بود [16]. آنها در سال ۲۰۲۳ گزارش نمودند که اگر فرآیند FDM در شرایط معمولی و بدون استفاده از فن خنک کننده انجام شود PLA پرینت شده از میزان بلورینگی بالاتری برخوردار خواهد بود.



شکل ۳ آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) (الف) $MgAl_2O_4$، (ب) PLA خالص تولید شده به روش FDM، (ج) $PLA/MgAl_2O_4$ تولید شده به روش FDM و (د) $PLA/MgAl_2O_4$ تولید شده به روش دوغابی

همچنین ذکر این نکته ضروری است که در روش سنتز احتراقی، با بکارگیری سوخت اوره که یک ماده آلی است اکسید $MgAl_2O_4$ با ساختاری کاملا کریستالی تشکیل می‌گردد. همانطور که قبلا نیز اشاره شد تشکیل این ساختمان کریستالی در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد که دمای پایینی محسوب می‌شود محقق شده است که خود از مزایای روش احتراقی به شمار می‌رود. در شکل (۴) نمایی سه بعدی از مولکولهای اوره و اسپینل آلومینات منیزیم. با استفاده از نرم افزار VESTA به تصویر کشیده شده است. برای رسم این تصاویر به ترتیب از CIF 1008785 و CIF 1540775 (Crystallographic Information File) که در واقع فایلهای حاوی اطلاعات کریستالوگرافی هستند استفاده شده است. مطابق با این تصاویر مشاهده می‌گردد که استفاده از اوره بعنوان سوختی با ساختاری زنجیره‌ای در فرآیند سنتز احتراقی منجر به تشکیل کریستالهای کاملا منظم $MgAl_2O_4$ می‌شود.



شکل ۴ نمایی سه بعدی از مولکولهای (الف) اوره و (ب) اسپینل آلومینات منیزیم

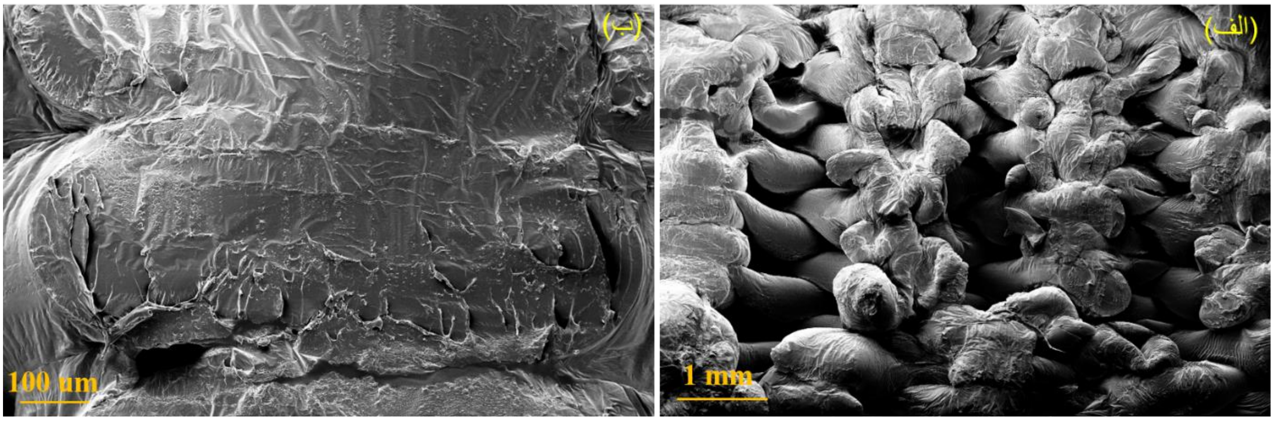
مشاهدات میکروسکوپی

شکل (۵) تصاویر میکروسکوپی FE-SEM مربوط به مقطع عرضی داربستهای PLA ساخته شده به روش FDM در بزرگنمایی های مختلف نشان داده شده است. این تصاویر (به ویژه تصویر (۵-الف) در بزرگنمایی کمتر) بهم تنیدگی این داربستها و کیفیت مناسب ساختار آنها را نشان داده است. همچنین قطر رشته‌های PLA نشان دهنده تغییرات هندسی پلیمر پرینت شده در فاصله زمانی تزریق از نازل تا سرد شدن تا دمای محیط است که از مشخصات اصلی و بارز روش FDM می‌باشد.

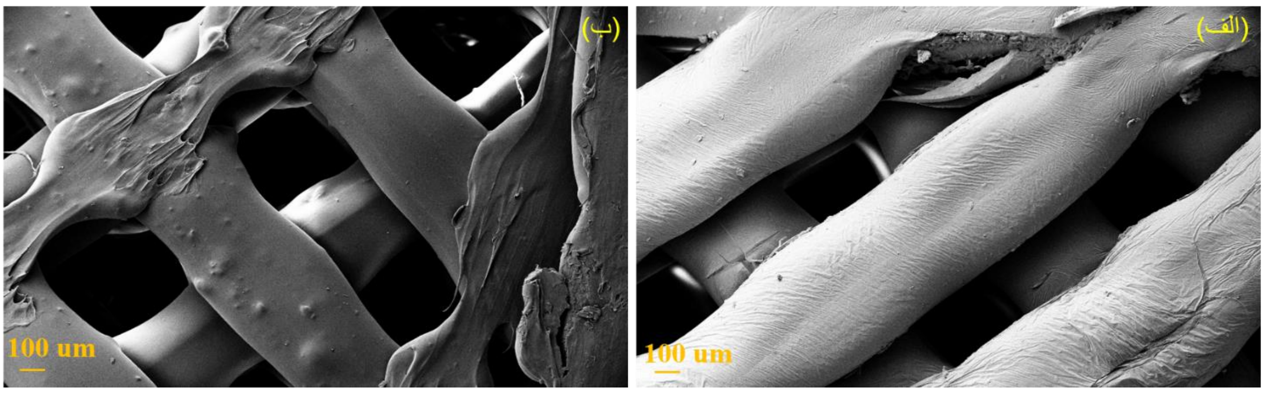
تصاویر میکروسکوپی مربوط به داربستهای PLA و $PLA/MgAl_2O_4$ تولید شده به روش FDM در شکل (۶) نمایش

داده شده‌اند. در این تصاویر بخوبی دیده می‌شود که برخلاف نمونه‌های تولید شده به روش دوغابی، در این داربستها فضاهای خالی بسیار زیادی وجود دارند که برای کاربردهای زیستی مناسب می‌باشند. پهنای هر یک از رشته‌های پرینت شده حدود ۳۵۰–۴۰۰ میکرون بوده در حالیکه فاصله بین این رشته‌ها هم در حدود ۲۵۰–۱۲۵ میکرون است. همچنین واضح است که این داربستها از دقت ابعادی قابل قبولی برخوردارند و تار و پودهای داربست پرینت شده بصورت موازی و متعامد در کنار یکدیگر ایجاد شده‌اند. ذکر این نکته نیز ضروری است که در روش FDM زمینه پلیمری بصورت مذاب در آمده و از نازل خارج می‌گردد. حال رشته های چاپ شده تحت نیروی وزن خود تا حدودی تغییر فرم می‌دهند. در حقیقت مقدار این تغییر فرم قابل توجه نیست و جزء خصلتهای روش FDM به شمار می‌آید.

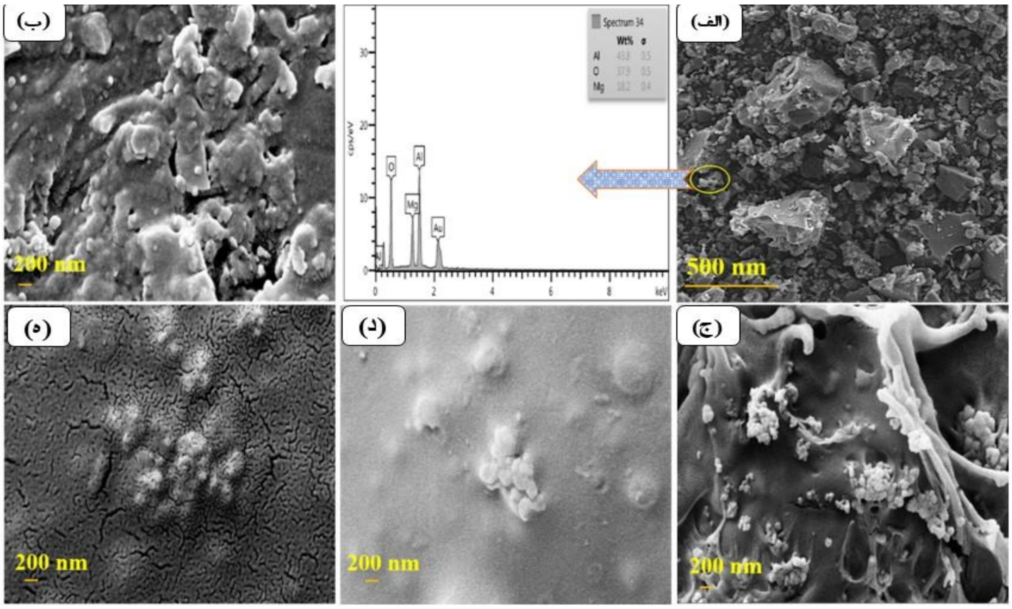
ذرات اسپینل سنتز شده به روش احتراقی در شکل (۷–الف) نشان می‌دهد که اندازه ذرات بین ۲۷ تا ۴۰ نانومتر است که این پدیده کاملا منطبق با نتایج حاصل از آنالیز فازی XRD است. همانطور که قبلا نیز به آن اشاره شد پهن شدن عرض پیک‌های XRD نشان‌دهنده‌ی ریز بودن دانه‌های پودر اسپینل سنتز شده به روش احتراقی می‌باشد. همچنین نتایج EDS نشان دهنده ترکیب شیمیایی مناسب $MgAl_2O_4$ تولید شده و عدم وجود ناخالصی است. تصاویر (۷–ب) و (۷–ج) به ترتیب مربوط به نمونه‌های پلیمری و کامپوزیتی تولید شده به روش FDM و تصاویر (۷–د) و (۷–ه) به ترتیب مربوط به نمونه‌های پلیمری و کامپوزیتی روش دوغابی می‌باشند. نتایج نشان داد که نانوذرات آلومینات منیزیوم به خوبی در زمینه‌ی پلیمری پخش شده و نانوذرات به درستی به وسیله‌ی اسیدپلی‌لاکتیک به دام افتاده‌اند [31]. این پراکندگی خوب نانوذرات تاثیر مثبت و بسزایی بر خواص نانوکامپوزیت ایفا می‌نماید.



شکل ۵ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (FE-SEM) (الف) PLA و (ب) $PLA/MgAl_2O_4$ تولید شده به روش FDM

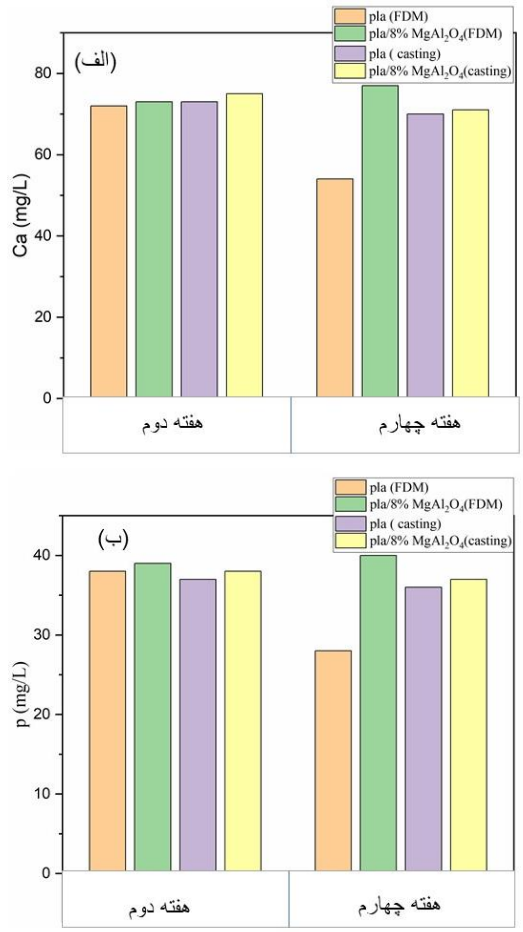


شکل ۶ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (FE-SEM) (الف) PLA و (ب) $PLA/MgAl_2O_4$ تولید شده به روش FDM



شکل ۷ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (FE-SEM) (الف) $MgAl_2O_4$، (ب) PLA خالص تولید شده به روش FDM، (ج) $PLA/MgAl_2O_4$ تولید شده به روش FDM، (د) PLA خالص تولید شده به روش دوغابی و (ه) $PLA/MgAl_2O_4$ تولید شده به روش دوغابی

پس از غوطه‌ور کردن نمونه‌های ساخته شده در محلول SBF، در هفته‌های دوم و چهارم از محلول مذکور نمونه‌گیری و از نمونه‌های حاصل آنالیز ICP گرفته شد که نتایج مربوط به غلظت‌های کلسیم و فسفر در نمودار(۸) نشان داده شده است. مقدار کلسیم و فسفر داربست‌های بدون نانوذره پرینت شده در هفته چهارم کاهش یافته و بیشترین میزان تولید کلسیم و فسفر در داربست حاوی اسپینل می‌باشد [32]. همچنین در نمونه‌های تولید شده به روش دوغابی در هفته‌ی چهارم کاهش کلسیم و فسفر مشاهده می‌گردد. نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که نانوذرات اسپینل آلومینات منیزیوم باعث تخریب سریع‌تر نمونه‌های کامپوزیتی در محلول SBF شده‌اند. در واقع پلیمر PLA به تنهایی آب‌گریز بوده و با تهیه‌ی کامپوزیت پلیمر و سرامیک نرخ تخریب قابل کنترل می‌شود. تخریب پلی‌لاکتیک اسید در بدن گاها تا ۲۴ هفته به طول می‌انجامد و طبعا این زمان با خاصیت آب‌دوست بودن اسپینل آلومینات منیزیوم می‌تواند کاهش یابد. ضمنا نسبت کلسیم به فسفر در محلول SBF خالص و هیدروکسی‌آپاتیت با فرمول شیمیایی $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ به ترتیب تقریبا برابر ۱/۷۸ و ۱/۶۶ می‌باشند. این نسبت در هفته‌های دوم و چهارم نیز محاسبه شد که نتایج نشان می‌دهند در تمامی حالات فوق این نسبت تا حدود زیادی در حوالی همین محدوده باقی می‌ماند.

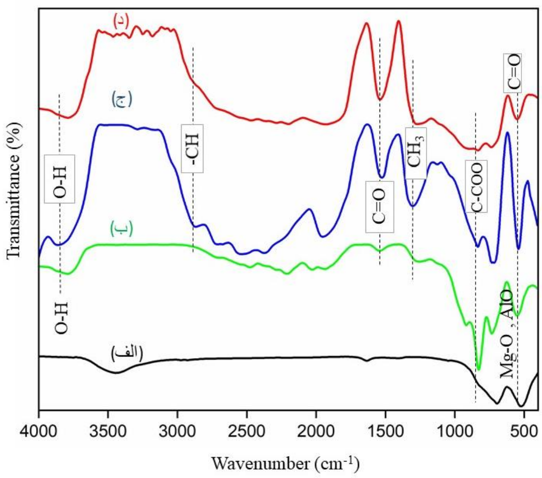


شکل ۸ نمودار ستونی (الف) غلظت کلسیم و (ب) غلظت فسفر بر حسب (mg/L) در هفته دوم و چهارم محلول SBF

همچنین از نمونه‌های هفته‌ی دوم و چهارم محلول SBF آنالیز pH گرفته شد. داده‌ها در نمودار نشان داد که pH در بازه‌ی ۷/۶ تا ۷/۸ بود که نشان دهنده‌ی pH مناسب برای بدن انسان است. با توجه به تحقیقات مشابهی که انجام شده است افزایش pH در هفته‌ی چهارم نسبت به هفته‌ی دوم در نمونه‌ها می‌تواند ناشی از افزایش CO_2 در محلول SBF باشد [33].

آنالیز FT-IR

شکل (۹) طیف انتقال مادون قرمز نمونه $MgAl_2O_4$، PLA خالص و $PLA\backslash MgAl_2O_4$ تولید شده به روشهای دوغابی و پرینت سه بعدی را نشان می‌دهد. در طیف مربوط به آلومینات منیزیوم (شکل (۹-الف))، پیوندهای Mg-O و AlO_6 در محدوده cm^{-1} ۷۰۰–۵۰۰ و پیوندهای کششی O-H و H_2O در محدوده cm^{-1} ۳۴۰۰– ۲۴۰۰ مشاهده می‌شوند [34,35]. مشابه با نتایج XRD که قبلا مورد بحث قرار گرفتند، حضور این پیک های پر قدرت به خوبی تشکیل کریستال های $MgAl_2O_4$ را تایید می‌کنند. در این طیف های (ب)، (ج) و (د) پیک cm^{-1} ۸۷۰ مربوط به کشش C-C در C-COO، پیک های محدوده cm^{-1} ۱۲۰۰–۱۰۰۰ مربوط به کشش باند C-O و پیک در محدوده cm^{-1} ۱۴۷۵– ۱۳۷۵ به کشش باند CH_3 مربوط می‌شود. همچنین پیک موجود در cm^{-1} ۱۶۵۰– ۱۷۵۰ مربوط به کشش باند C=O و پیک متناظر با محدوده cm^{-1} ۲۸۵۰– ۳۰۰۰ مربوط به کشش CH^- است [36,37].



شکل ۹ طیف عبوری مادون قرمز (الف) $MgAl_2O_4$، (ب) PLA خالص، (ج) $PLA\backslash MgAl_2O_4$ تولید شده به روش دوغابی و (د) $PLA\backslash MgAl_2O_4$ تولید شده به روش FDM

آزمون انجام شده در این پژوهش وجود پیوندهای C=O و C-O-C را تایید می‌کند که در پلیمر پلی لاکتیک اسید وجود دارند [25].

نتیجه‌گیری

در این پژوهش فرآیند سنتز احتراقی که یک روش سریع است برای تولید نانو ماده اسپینلی الومینات منیزیوم استفاده شد که طی آن ذرات $MgAl_2O_4$ با اندازه میانگین حدودا ۳۴ نانومتر حاصل شد. ساخت کامپوزیت زمینه پلیمری $PLA/MgAl_2O_4$ با بخدمت‌گیری روش‌های لایه نشانی مذاب و دوغابی صورت گرفت. نتایج بدست آمده از آنالیز XRD نشان دادند که کامپوزیتهایی که به روش FDM تولید می‌شوند دارای بلورینگی بیشتر و در واقع نظم اتمی بیشتری نسبت به روش دوغابی هستند. تحقیقات انجام شده موید این مهم است که منیزیم موجود در اسپینل بکار رفته، باعث بالا بردن سرعت تخریب PLA می‌شود. نتایج حاصل از این پژوهش نشان می‌دهند که فرآوری این کامپوزیتها به روش لایه نشانی مذاب، تخریب پذیری بیشتری را ایجاد کرده و خواص زیستی مناسبتری را بوجود می‌آورند.

واژه نامه

پراش پرتو ایکس	X-ray diffraction (XRD)
میکروسکوپ الکترونی روبشی	scanning electron microscope
طیف سنج فروسرخ	infrared spectrometer (FT-IR)
طیف سنجی پلاسمای جفت شده القایی	Inductively Coupled Plasma Spectroscopy(ICP)
بلورینگی	Crystallinity
زیست فعال	Bioactive
محلول شبیه سازی شده بدن	Simulated Body Solution (SBF)
زیست تخریب پذیر	Biodegradable
مهندسی بافت	Tissue Engineering
آبشویی نمک	Salt washing
داربست	Scaffold
مدل سازی ذوبی	Fused deposition modeling (FDM)

تقدیر و تشکر

مراجع

[1] A. Bouamer, N. Benrekaa and A. Younes, "Characterization of polylactic acid ceramic composites synthesized by casting method", *Materials Today: Proceedings*, vol. 42, pp. 2959-2962, (2021). https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.12.803

[2] P. K. Penumakala, J. Santo and A. Thomas, "A critical review on the fused deposition modeling of thermoplastic polymer composites", *Composites Part B: Engineering*, vol. 201, pp. 108336, (2020). https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108336

[3] E. Sucinda, M. A. Majid, M. Ridzuan, M. Sultan and A. Gibson, "Analysis and physicochemical properties of cellulose nanowhiskers from Pennisetum purpureum via different acid hydrolysis reaction time", *International journal of biological macromolecules*, vol. 155, pp. 241-248, (2020).https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.199

[4] X. Wang, Y. Tang, X. Zhu, Y. Zhou, and X. Hong, "Preparation and characterization of polylactic acid/polyaniline/nanocrystalline cellulose nanocomposite films" *International journal of biological macromolecules*, vol. 146, pp. 1069-1075,(2020). https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.09.233

[5] E. Sucinda, M. A. Majid, M. Ridzuan, E. Cheng, H. Alshahrani and N. Mamat, "Development and characterisation of packaging film from Napier cellulose nanowhisker reinforced polylactic acid (PLA) bionanocomposites", *International journal of biological macromolecules*, vol. 187, pp. 43-53, (2021). https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.069

[6] K. Jin, Y. Tang, X. Zhu and Y. Zhou, "Polylactic acid based biocomposite films reinforced with silanized nanocrystalline cellulose", *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 162, pp. 1109-1117, (2020). https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.201

[7] R. N. Oosterbeek, K.-A. Kwon, P. Duffy, S. McMahon, X. C. Zhang, S. M. Best and R. E. Cameron, "Tuning structural relaxations, mechanical properties, and degradation timescale of PLLA during hydrolytic degradation by blending with PLCL-PEG", *Polymer Degradation and Stability*, vol. 170, pp. 109015,(2019). https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.109015

[8] C.E.Corcione, F. Gervaso, F. Scalera, S.K.Padmanabhan, M. Madaghiele, F. Montagna, A. Sannino, A. Licciulli, and A. Maffezzoli, "Highly loaded hydroxyapatite microsphere/PLA porous scaffolds obtained by fused deposition modelling", *Ceramics International*, vol. 45, no. 2, pp. 2803-2810, (2019). https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.297

[9] J. Lee, H. Lee, K.-H. Cheon, C. Park, T.-S. Jang, H.-E. Kim and H.-D. Jung, "Fabrication of poly (lactic acid)/Ti composite scaffolds with enhanced mechanical properties and biocompatibility via fused filament fabrication)FFF)–based 3D printing", *Additive Manufacturing*, vol. 30, pp. 100883, (2019). https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100883

[10] A. A. Lopera, V. D. Bezzon, V. Ospina, J. L. Higuita-Castro, F. J. Ramirez, H. G. Ferraz, M. T. Orlando, C. G. Paucar, S. M. Robledo and C. P. Garcia, "Obtaining a fused PLA-calcium phosphate-tobramycin-based filament for 3D printing with potential antimicrobial application", *Journal of the Korean Ceramic Society*, vol. 60, no. 1, pp. 169-182, (2023).

[11] M. Furko, K. Balázsi, and C. Balázsi, "Calcium Phosphate Loaded Biopolymer Composites—A Comprehensive Review on the Most Recent Progress and Promising Trends," *Coatings*, vol. 13, no. 2, pp. 360, (2023). https://doi.org/10.3390/coatings13020360

[12] T. S. Carvalho, N. Ribeiro, P. M. Torres, J. C. Almeida, J. H. Belo, J. Araújo, A. Ramos, M. Oliveira, and S. M. Olhero, "Magnetic polylactic acid-calcium phosphate-based biocomposite as a potential biomaterial for tissue engineering applications," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 296, pp. 127175,(2023). https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.127175

[13] M. Asadollahi, E. Gerashi, M. Zohrevand, M. Zarei, S. S. Sayedain, R. Alizadeh, S. Labbaf, and M. Atari, "Improving mechanical properties and biocompatibility of 3D printed PLA by the addition of PEG and titanium particles, using a novel incorporation method," *Bioprinting*, vol. 27, pp. e00228, (2022). https://doi.org/10.1016/j.bprint.2022.e00228

[14] M. Olam, "Determining of process parameters of the PLA/titanium dioxide/hydroxyapatite filament", *Advances in Materials and Processing Technologies*, vol. 8, no. 4, pp. 4776-4787, (2022). https://doi.org/10.1080/2374068X.2022.2080332

[15] M. Mohammadi-Zerankeshi, and R. Alizadeh, "3D-printed PLA-Gr-Mg composite scaffolds for bone tissue engineering applications," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 22, pp. 2440-2446, (2023). https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.12.108

[16] M. Ghodrati, S. M. Rafiaei and L. Tayebi, "Fabrication and evaluation of PLA/MgAl2O4 scaffolds manufactured through 3D printing method", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, vol. 145, pp. 106001, (2023). https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2023.106001

[17] C. Pascual-González, C. Thompson, J. de la Vega, N. Biurrun Churruca, J. P. Fernández-Blázquez, I. Lizarralde, D. Herráez-Molinero, C. González and J. LLorca, "Processing and properties of PLA/Mg filaments for 3D printing of scaffolds for biomedical applications", *Rapid Prototyping Journal*, vol. 28, no. 5, pp. 884-894, (2022).

[18] Y. Zhang, C. Li, W. Zhang, J. Deng, Y. Nie, X. Du, L. Qin and Y. Lai, "3D-printed NIR-responsive shape memory polyurethane/magnesium scaffolds with tight-contact for robust bone regeneration", *Bioactive materials*, vol. 16, pp. 218-231, (2022). https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.12.032

[19] Z. Lin, X. Sun and H. Yang, "The role of antibacterial metallic elements in simultaneously improving the corrosion resistance and antibacterial activity of magnesium alloys", *Materials & Design*, vol. 198, pp. 109350, (2021). https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109350

[20] H. Lee, D. Y. Shin, Y. Na, G. Han, J. Kim, N. Kim, S.-J. Bang, H. S. Kang, S. Oh, C.-B. Yoon, J. Park, H.-E. Kim, H.-D. Jung and M.-H. Kang, "Antibacterial PLA/Mg composite with enhanced mechanical and biological performance for biodegradable orthopedic implants", *Biomaterials Advances*, vol. 152, pp. 213523, (2023). https://doi.org/10.1016/j.bioadv.2023.213523

[21] F. Ali, A. Al Rashid, S. N. Kalva, and M. Koç, "Mg-Doped PLA Composite as a Potential Material for Tissue Engineering—Synthesis, Characterization, and Additive Manufacturing", *Materials*, vol. 16, no. 19, pp. 6506, (2023). https://doi.org/10.3390/ma16196506

[22] B. Niemczyk-Soczynska, A. Gradys, D. Kolbuk, A. Krzton-Maziopa and P. Sajkiewicz, "Crosslinking kinetics of

methylcellulose aqueous solution and its potential as a scaffold for tissue engineering", *Polymers*, vol. 11, no. 11, pp. 1772, (2019). https://doi.org/10.3390/polym11111772

[23] V. Santos-Rosales, A. Iglesias-Mejuto, and C. A. García-González, "Solvent-free approaches for the processing of scaffolds in regenerative medicine", *Polymers*, vol. 12, no. 3, pp. 533, (2020).https://doi.org/10.3390/polym12030533

[24] W. J. Choi, K. S. Hwang, H. J. Kwon, C. Lee, C. H. Kim, T. H. Kim, S. W. Heo, J.-H. Kim, and J.-Y. Lee, "Rapid development of dual porous poly (lactic acid) foam using fused deposition modeling (FDM) 3D printing for medical scaffold application", *Materials Science and Engineering: C*, vol. 110, pp. 110693,(2020). https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110693

[25] S. M. Rafiaei, and M. Shokouhimehr, "Effect of fuels on nanostructure and luminescence properties of combustion synthesized MgAl2O4: Eu3+ phosphors", *Journal of Molecular Structure*, vol. 1193, pp. 274-279, (2019). https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.05.057

[26] Y. S. Cho, B.-S. Kim, H.-K. You and Y.-S. Cho, "A novel technique for scaffold fabrication: SLUP (salt leaching using powder)", *Current Applied Physics*, vol. 14, no. 3, pp. 371-377, (2014). https://doi.org/10.1016/j.cap.2013.12.013

[27] O. Padmaraj, M. Venkateswarlu and N. Satyanarayana, "Structural, electrical and dielectric properties of spinel type MgAl2O4 nanocrystalline ceramic particles synthesized by the gel-combustion method", *Ceramics International*, vol. 41, no. 2, pp. 3178-3185, (2015). https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.169

[28] F. Wang, X. Yang, and J. Zhang, "Enhanced reactivity of methane combustion over Si-modified MgAl2O4 supported PdO catalysts," *Journal of the Energy Institute*, vol. 106, pp. 101152, (2023). https://doi.org/10.1016/j.joei.2022.101152

[29] M. Cao, T. Cui, Y. Yue, C. Li, X. Guo, X. Jia and B. Wang, "Preparation and characterization for the thermal stability and mechanical property of PLA and PLA/CF samples built by FFF approach", *Materials*, vol. 16, no. 14, pp. 5023,(2023). https://doi.org/10.3390/ma16145023

[30] M. Khalilian, S. Golabi and M. Khodaei, "Characterization of Thermal and Structural Properties of Poly Lactic Acid Parts Fabricated By Fused Depositing Modeling", *New Process in Material Engineering*, 15(4), 77-85, (2021). (In Persian)

[31] J. Jayaramudu, K. Das, M. Sonakshi, G. S. M. Reddy, B. Aderibigbe, R. Sadiku and S. S. Ray, "Structure and properties of highly toughened biodegradable polylactide/ZnO biocomposite films", *International journal of biological macromolecules*, vol. 64, pp. 428-43,(2014). https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.12.034

[32] M. Arastouei, M. Khodaei, S. M. Atyabi and M. J. Nodoushan, "Poly lactic acid-akermanite composite scaffolds prepared by fused filament fabrication for bone tissue engineering", *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 9, no. 6, pp. 14540-14548, (2020). https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.10.036

[33] C. Zhao, H. Wu, J. Ni, S. Zhang and X. Zhang, "Development of PLA/Mg composite for orthopedic implant: Tunable degradation and enhanced mineralization", *Composites Science and Technology*, vol. 147, pp. 8-15, (2017). https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.04.037

[34] S.S. Milani, M.G. Kakroudi, N. P. Vafa, S. Rahro and F. Behboudi, "Synthesis and characterization of MgAl2O4 spinel precursor sol prepared by inorganic salts", *Ceramics International*, vol. 47, no. 4, pp. 4813-4819, (2021). https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.051

[35] S. Dash, R. K. Sahoo, A. Das, S. Bajpai, D. Debasish and S. K. Singh, "Synthesis of MgAl2O4 spinel by thermal plasma and its synergetic structural study", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 726, pp. 1186-1194, (2017). https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.08.085

[36] S. J. Álvarez-Méndez, J. L. Ramos-Suárez, A. Ritter, J. M. González and Á. C. Pérez, "Anaerobic digestion of commercial PLA and PBAT biodegradable plastic bags: Potential biogas production and 1H NMR and ATR-FTIR assessed biodegradation", *Heliyon*, vol. 9, no. 6, (2023).https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e16691

[37] N. Choksi, H. Desai, "Synthesis of biodegradable polylactic acid polymer by using lactic acid monomer," *International Journal of Applied Chemistry*, vol. 13, no. 2, pp. 377-384, (2017.)